

Sulphonated polyimides, membranes and fuel cell

Patent number: JP2000510511T

Publication date: 2000-08-15

Inventor:

Applicant: COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; CENTRE
NAT RECH SCIENT [FR]

Classification:-

- International: C08G73/10; C08J5/22; C08L79/08; H01M8/02;
H01M8/10

- european: C08G73/10; C08G73/10K; C08J5/22B2D; H01M8/10E2

Application number: JP19970539597T 19970506

Priority number(s): WO1997FR00804 19970506; FR19960005707
19960507

Also published as:

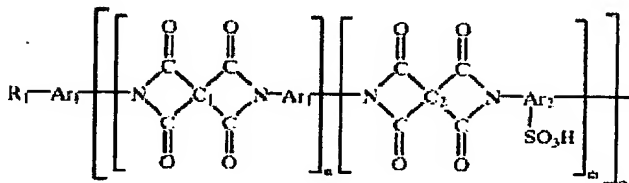


WO9742253 (A)
EP0897407 (A1)
US6245881 (B1)
FR2748485 (A1)
EP0897407 (B1)

Abstract not available for JP2000510511T

Abstract of corresponding document: **US6245881**

The invention relates to sulphonated polyimides, notably of formula (I). The invention also relates to an ion exchange membrane that includes such a polyimide and a fuel cell that includes such a membrane. The membranes of the invention have excellent durability and low cost and the fuel cells can be used, in particular, in electric vehicles.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2000-510511
(P2000-510511A)

(43)公表日 平成12年8月15日(2000.8.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	
C 0 8 J 5/22	CFG	C 0 8 J 5/22	CFG
// C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P
8/10		8/10	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁)			

(21)出願番号 特願平9-539597
(86)(22)出願日 平成9年5月6日(1997.5.6)
(85)翻訳文提出日 平成10年11月9日(1998.11.9)
(86)国際出願番号 PCT/FR97/00804
(87)国際公開番号 WO97/42253
(87)国際公開日 平成9年11月13日(1997.11.13)
(31)優先権主張番号 96/05707
(32)優先日 平成8年5月7日(1996.5.7)
(33)優先権主張国 フランス (FR)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), CA, JP, US

(71)出願人 コミッサリア タ レネルジー アトミック
フランス国 F-75015 パリ, リュ ド
ウ ラ フェデラシオン, 31/33
(71)出願人 セントル ナショナル ドウ ラ ルシェ
ルシュ シアンティフィック
フランス国 F-75794 パリ セデック
ス 16, リュ ミッシェル-アンジュ, 3
(72)発明者 フォール, シルヴァン
フランス国 F-38000 グルノーブル,
リュ コマンダン ドゥベル, 3
(74)代理人 弁理士 園田 吉隆 (外1名)

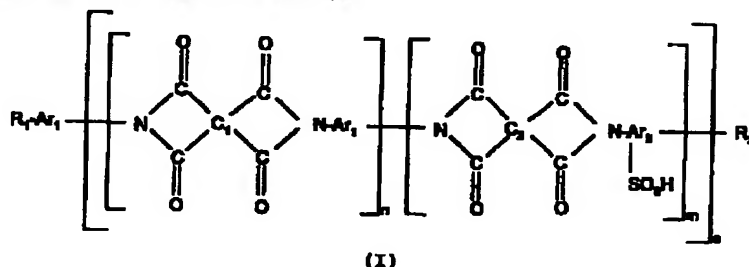
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 スルホン化ポリイミド、膜及び燃料電池

(57)【要約】

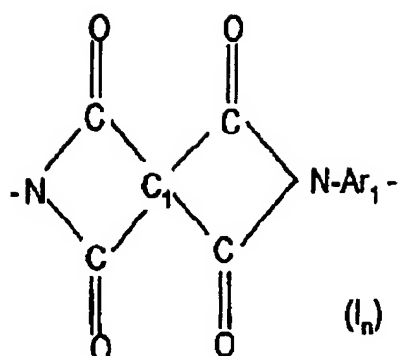
本発明はスルホン化ポリイミド、特に式(I)のポリイミドに関する。本発明はまたそのようなポリイミドを含んでなるイオン交換膜及びそのような膜を含んでなる燃

料電池をも特徴とする。本発明の膜は優れた耐久性を持ち、低コストであり、燃料電池は特に電気自動車に使用することができる。

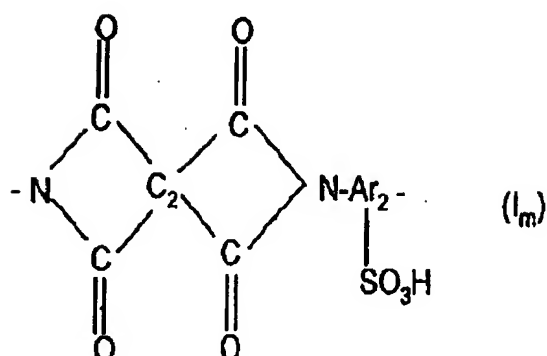


【特許請求の範囲】

1. 式 (In)



の繰返し構造と式 (Im)



の繰返し構造

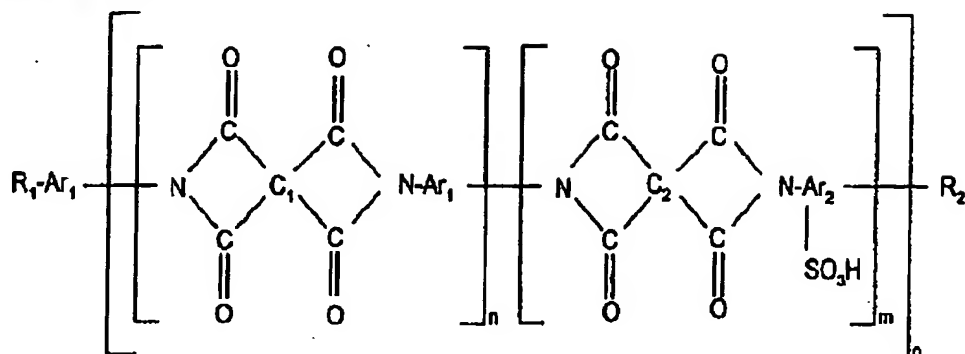
(式中、

— C_1 と C_2 基は同一でも異なってもよく、それぞれ、置換されていてもよく6から10の炭素原子を持つ少なくとも一つの芳香炭素環及び／又は置換されていてもよく5から10の原子を持ち、S、N及びOから選ばれる一又は複数のヘテロ原子を含む芳香性を持つ複素環を含む4価の基を表し； C_1 と C_2 はそれぞれ隣接するイミド基と共に5又は6の原子の環を形成する、

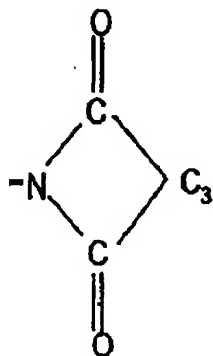
— Ar_1 と Ar_2 基は同一でも異なってもよく、それぞれ、置換されていてもよく6から10の炭素原子を持つ少なくとも一つの芳香炭素環及び／又は置換されていてもよく5から10の原子を持ち、S、N及びOから選ばれる一又は複数のヘテロ原子を含む芳香性を持つ複素環を含む2価の基を表し； Ar_2 の上記芳香炭素環及び／又は複素環は少なくとも一つのスルホン酸基により更に置換されている)

を含むことを特徴とするスルホン化ポリイミド。

2. 次の一般式 (I) :



[式中、C₁、C₂、Ar₁、Ar₂は上記においてこれらに既に与えられた意味を持ち、R₁及びR₂基の各々はNH₂又は式



の基 (式中、C₃は、置換されていてもよく6から10の炭素原子を持つ少なくとも一つの芳香炭素環及び／又は置換されていてもよく5から10の原子を持ち、S、N及びOから選ばれる一又は複数のヘテロ原子を含む芳香性を持つ複素環を含む2価の基を表す) を表わし、C₃は隣接するイミド基と共に5又は6の原子の環を形成する]

に相当することを特徴とする、請求項1記載のスルホン化ポリイミド。

3. mが1から20の自然数を表し、nが1から30の自然数を表し、oが1から10の自然数を表すことを特徴とする、請求項2記載のポリイミド。

4. m及びn数が、スルホン酸一当量当りのポリマーのグラム重量として定義

される当量分子量が500から2500になるように選ばれることを特徴とする、請求項2記載のポリイミド。

5. 分子量が10000から100000であることを特徴とする、請求項1

又は2記載のポリイミド。

6. 式(In)、(Im)及び(I)において、 C_1 と C_2 は同一でも異なっているもよく、それぞれ、1から10の炭素原子を持つアルキル及びアルコキシ基及びハロゲン原子から選ばれる一又は複数の置換基によって置換されていてもよい一のベンゼン環；あるいは単結合又は2価の基によって相互に結合した、1から10の炭素原子を持つアルキル及びアルコキシ基及びハロゲン原子から選ばれる一又は複数の置換基によって置換されていてもよい数個のベンゼン環を表し、

— C_1 と C_2 は、それぞれ、1から10の炭素原子を持つアルキル及びアルコキシ基及びハロゲン原子から選ばれる一又は複数の置換基によって置換されていてもよい、縮合炭素多環基を表し、

— C_1 と C_2 は、芳香性を持つ複素環基又は縮合複素環基を示し、該複素環基は、1から10の炭素原子を持つアルキル及びアルコキシ基及びハロゲン原子から選ばれる一又は複数の置換基によって置換されていてもよく、

— A_{r1} と A_{r2} は同一でも異なっているもよく、それぞれ、例えば1から10の炭素原子を持つアルキル及びアルコキシ基及びハロゲン原子から選ばれる一又は複数の置換基によって置換されていてもよいメタ又はパラ結合の2価のベンゼン環；又は1から10の炭素原子を持つアルキル及びアルコキシ基及びハロゲン原子から選ばれる一又は複数の置換基によって置換されていてもよく、単結合又は2価基によって相互に結合した数個のベンゼン環を表し、

— A_{r1} と A_{r2} は、1から10の炭素原子を持つアルキル及びアルコキシ基及びハロゲン原子から選ばれる一又は複数の置換基によって置換されていてもよい縮合炭素多環基をそれぞれ表し、

— A_{r1} と A_{r2} は、芳香性を持つ複素環基又は縮合複素環基を示し、該複素環基は、1から10の炭素原子を持つアルキル及びアルコキシ基及びハロゲン原子

から選ばれる一又は複数の置換基によって置換されていてもよい、

ことを特徴とする、請求項1又は2に記載のポリイミド。

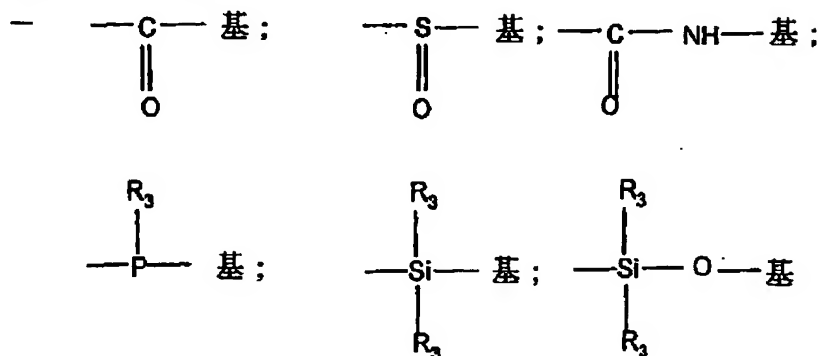
7. C_3 は、1から10の炭素原子のアルキル基及びアルコキシ基及びハロゲン原子から選ばれる一又は複数の置換基によって置換されていてもよいベンゼン

又はナフタレン環であることを特徴とする、請求項2記載のポリイミド。

8. 上記2価の基は：

— F、Cl、Br及びIから選ばれる一又は複数のハロゲン及び／又は一又は複数のヒドロキシル基によって置換されていてもよい、1から10の炭素原子を持つ直鎖又は分枝鎖アルキル基から誘導される2価の基、

— O、Sから選ばれるヘテロ原子、



(式中、R₃は1から10の炭素原子を持つアルキル基から選ばれる)、

から選ばれることを特徴とする、請求項6記載のポリイミド。

9. C₁がベンゼン環であり、C₂が酸素架橋によって相互に結合した2つのベンゼン環基であることを特徴とする、請求項6記載のポリイミド。

10. C₁が一又は複数のペルフルオロアルキレン基が結合したベンゼン環からなり、C₂が一又は複数の2価のペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルキレン基が結合したベンゼン環からなることを特徴とする、請求項6記載のポリイミド。

ミド。

11. C₁がベンゼン環であり、C₂がナフタレン環であることを特徴とする、請求項6記載のポリイミド。

12. C₁とC₂が共にナフタレン環であることを特徴とする、請求項6記載のポリイミド。

13. Ar₁がジフェニルメタン基であり、Ar₂がビフェニルジスルホン酸基であることを特徴とする、請求項6記載のポリイミド。

14. Ar₁がベンゼン基であり、Ar₂がビフェニルジスルホン酸基であるこ

とを特徴とする、請求項6記載のポリイミド。

15. A_{r1} がジフェニルエーテル基であり、 A_{r2} がビフェニルジスルホン酸基であることを特徴とする、請求項6記載のポリイミド。

16. 請求項1又は2に記載のポリイミドを含んでなる膜。

17. 請求項16記載の膜を少なくとも一つ含んでなる燃料電池装置。

【発明の詳細な説明】

スルホン化ポリイミド、膜及び燃料電池

この発明は、殊に燃料電池の製造用のイオン交換膜の調製に特に用途が見出されるスルホン化ポリイミド類に関する。

固体のポリマー電解質を用いることは1950年代に提案され、特に宇宙船にエネルギーを供給するための燃料電池の製作にとりわけ応用された。

燃料電池に対する興味は、今は宇宙船用の電力の発生を越えて進歩し、少なくとも次の二つの理由から自動車産業がこれに興味を示している。

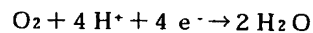
— 最初の理由は、内燃機関エンジンによって引き起こされる汚染を避けるべきという懸念に基づく。実際、更に燃焼を制御することにより期待できるあらゆる改良によって窒素酸化物、未燃焼炭化水素及びオキシジェネート化合物の全ての排出を防止することは困難であることは明白である。

— 第2の理由は、長期的な観点から、永遠には続かないことが知られている化石燃料以外の燃料を用いるモータを研究するためである。

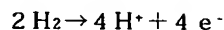
水素系の装置（システム）は全て上述の問題に応えることができる。供給源は潜在的に枯渇することはなく、電気化学的燃焼で水が生成されるに過ぎない。

電気エネルギーを発生させると同時に宇宙船の乗員に必要な水の合成を可能にする燃料電池の概念的な構造を添付の図1に部分的に示す。

固形のポリマー電解質（1）により形成されたイオン交換型の膜は、酸素O₂のようなオキシダントが式：



に従って還元されて水（6）が生成されるカソード室（3）から、式：



に従ってH₂のような燃料（4）の酸化が起こるアノード室（2）を分離するために用いられ、ここでアノードとカソードは外部回路（10）によって接続されている。

アノード（7）とカソード（8）は、例えば白金のような貴金属の粒子が付着

せしめられている例えば炭素製の多孔性の支持体により本質的に構成されている

。

膜と電極の組立体はミリメートルオーダーの厚みの非常に薄いアセンブリーであり、各電極には背面から溝付き板を用いてガスが供給される。

一つの重要な点は最大の電気伝導度を確保するために膜を最適な保湿状態に正しく維持することである。

膜は二つの役割を持っている。一つには、膜はアノードからカソードへの水化プロトン H_3O^+ の移動(9)を可能にするイオン性ポリマーとして作用することであり、もう一方は、酸素及び水素ガスの各々をその室に保つことである。

従って、膜を構成するポリマーは、その機械的、物理化学的及び電気的性質に関するある数の条件を満たさなければならない。

先ず第一に、ポリマーは、密で欠陥のない50ミクロンと100ミクロンの間の厚さの薄いフィルムを形成することができなければならない。機械的性質、破断応力係数、延性は、例えば金属フレームに把持することを含む組立て操作に適したものでなければならない。

上記性質は乾燥状態から湿潤状態へ移行するときに保持されなければならない。

。

ポリマーは加水分解に対して良好な熱安定性を有し、100℃までの酸化と還元に対して良好な耐性を示さなければならない。この安定性は、イオン抵抗の変動の見地からまた機械的性質の変動の見地から示されなければならない。

最後に、ポリマーは高いイオン伝導度を有していなければならない、この伝導度はリン酸基のような強い酸性基によって付与され、とりわけポリマー鎖に結合したスルホン酸基によって付与される。このために、これらポリマーは一般に当量質量、つまり酸当量当りのグラム数で表したポリマー重量によって特定される。

例を挙げると、現在開発されている最も良好な系は、 $1W \cdot cm^{-2}$ の比出力又は0.5ボルトに対して $4A \cdot cm^{-2}$ の電流密度を供給することができる。

1950年以来、化学構造、フィルム形態学及び性能の間の関係を明確に確立することなく、数多くのポリマー群又はスルホン化重縮合物が膜として試験されてきた。

先ず、フェノールホルムアルデヒド樹脂のような重縮合生成物のスルホン化

によって調製されたスルホン化フェノール型樹脂が使用された。

これらの生成物により造られた膜は低コストであるが、長期間の利用における50-60℃での水素に対する安定性が十分ではない。

次の研究はスルホン化フェノール樹脂と比較して安定性が高いスルホン化ポリスチレン誘導体に向けられたが、これは50-60℃を越えると使用することができない。

現在のところ、直鎖状主鎖がペルフルオロ化され、側鎖がスルホン酸基を担持しているコポリマーの場合に最良の結果が得られる。

これらのコポリマーはデュポン社から商標NAFION（登録商標）で又はアサヒ・ケミカル社から商標ACIPLEX-S（登録商標）で商業的に入手できる。他のものは実験的であり、「XUS」なる名称の膜の製造用のダウ社の製品がある。

これらの製品は、数多くの開発の対象であり、ガス分圧と温度に依存する電流密度で80℃と100℃の間で数千時間の間その特性を保持する。電流密度は典型的には50μmの厚みのNafion（登録商標）112に対して0.7ボルトで1A・cm⁻²である。

Nafion（登録商標）型ポリマーは、一つがSO₃H基を担持している二つのフルオロ化モノマーの共重合によって得られる。ペルフルオロ化膜を得る第二の経路がG.G.Schererの文献（Chimia, 第48巻, 1994年, 第127-137頁）及びT.Monoseほかの米国特許第4605685号において研究されている。この方法は、スチレン又はフルオロ化スチレンモノマーをフルオロ化ポリマーへグラフト化させ、ついでスルホン化するものである。しかし、これらの膜はフルオロ化コポリマーの性質に近い性質を有している。

先行技術の教示から教訓を得ようとする、プロトンの交換膜の形態で使用できるポリマーに対する最良の化学構造は、次の条件：

- ・主鎖が全体的にペルフルオロ化されている
- ・分枝がスルホン酸基を担持する
- ・等価重量が800と1200の間である

に対応することであることは明らかである。

W.Grotの文献 (Chem. Ing. Tech., 第50巻, 第299頁, 1978年) 及び G.G.Scherer (Phys. Chem., 第94巻, 第1008-1024頁, 1990年) の文献において、彼等はこの構造が「非常に良好な熱安定性を示す」と記載している。しかし、熱安定性という観念は数千時間にわたり60℃と100℃の間の温度での酸分解に耐え得る能力とここで考えられなければならない、よってこれらの文献の情報は慎重に検討されなければならない。

このために、カソード室における酸素との接触による酸化への耐性とH₂の存在下での還元への耐性を付与することが適切である。

他方、自動車の駆動に使用することができる燃料電池の開発の観点から、当業者が明らかに着目する他の重要な課題は膜のコストである。

1995年では、製造された膜あるいは開発中の膜のコストは1平米当たり3000から3500フランスフランの水準であり、自動車産業用の燃料電池の工業的开发に利用するにはこのコストを十分の一又は実に二十分の一に抑える必要があると推量される。

コストを低減させる観点から、主鎖がスルホン化されたポリ-1, 4-(ジフェニル-2, 6)-フェニルエーテル、ポリエーテルスルホン及びポリエーテルケトンが合成され、そのままの性能と耐久性についてフルオロ化膜に対してそれら自身を実際に保持することなく試験された。

実際は、鎖の剛性のために、これらの製品は不溶性であって、膜の生成に必要な薄いフィルムを得ることは難しい。

従って、機械的、物理化学的及び電気的性質に特に関連する既に上述した条件、とりわけ長い期間の間の高温での酸分解に対する耐性、酸素との接触による酸化に対する耐性並びに水素の存在下での還元に対する耐性に関する条件を満たす膜、すなわち薄いフィルムの形に容易に形成することができるポリマーに対しては未だ満たされていない必要がある。

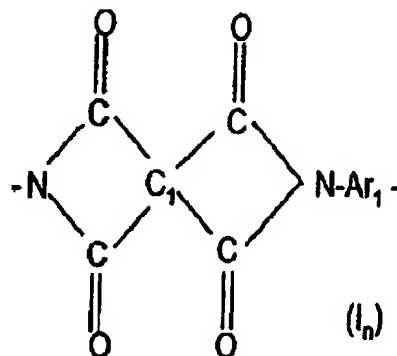
更に、上述した性質を満たすと同時に、直ぐに入手できる原料を用いて簡単な

方法によって低コストで製造することができる膜に対する必要性がある。

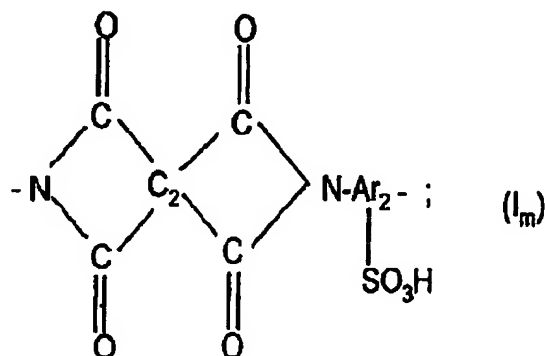
本発明の目的は、先に説明した一群の必要条件を満たすポリマーを提供することにある。

本発明の更なる目的は、このポリマーを含むかこのポリマーで調製される膜及びこれらの膜を含む燃料電池を提供することにある。

これらの目的及び他の目的は、式 (I_n)



の繰返し構造と、式 (I_m)



の繰返し構造 [式中、

— C₁とC₂基は同一でも異なってもよく、それぞれ、置換されていてもよく6から10の炭素原子を持つ少なくとも一つの芳香炭素環及び／又は置換されていてもよく5から10の原子を持ち、S、N及びOから選ばれる一又は複数のヘテロ原子を含む芳香性を持つ複素環を含む4価の基を表し；C₁とC₂はそれぞれ隣接するイミド基と共に5又は6の原子の環を形成する]

を含んでなるポリイミドによる本発明によって達成される。

A r₁とA r₂基は同一でも異なってもよく、それぞれ、置換されていてもよく6から10の炭素原子を持つ少なくとも一つの芳香炭素環及び／又は置換さ

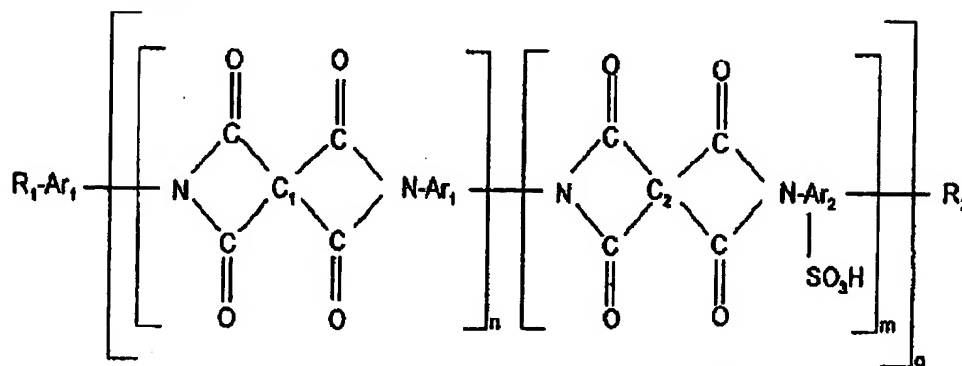
れていてもよく5から10の原子を持ち、S、N及びOから選ばれる一又は複数のヘテロ原子を含む芳香性を持つ複素環を含む2価の基を表し； Ar_2 の上記芳香族炭素環及び／又は複素環は少なくとも一つのスルホン酸基により更に置換されている。

繰返し構造（In）はj回繰返され、繰返し構造（Im）はk回繰返され、jとkは二つの自然数である。

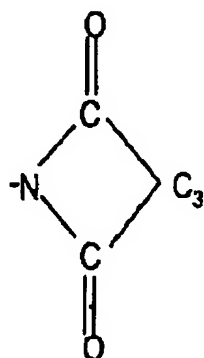
好ましくは、jは1から200、より好ましくは4から60の自然数であり、kは1から300、好ましくは4から120の自然数である。

本発明に係るコポリマーは、それを形成する二つの構造の位置に応じて、逐次、交互又は統計的コポリマーであると定義される。

しかし、スルホン化ポリイミドとして定義できる本発明に係るポリイミドは、好ましくは、次の一般式（I）：



〔式中、 C_1 、 C_2 、 Ar_1 、 Ar_2 は上記においてこれらに既に与えられた意味を持ち、 R_1 及び R_2 基の各々は NH_2 又は式



の基（式中、 C_3 は、置換されていてもよく6から10の炭素原子を持つ少なくとも一つの芳香族炭素環及び／又は置換されていてもよく5から10の原子を持ち

、S、N及びOから選ばれる一又は複数のヘテロ原子を含む芳香性を持つ複素環を含む2価の基である)]

に相当する。

C₃は隣接するイミド基と共に5又は6原子の環を形成する。

上記の式(I)において：

- mは、好ましくは1から20、より好ましくは2から10の自然数を表し；
- nは、好ましくは1から30、より好ましくは2から20の自然数を表し；
- oは、好ましくは1から10、より好ましくは2から6の自然数を表す。

本発明に係るポリイミドの分子量は一般には10000から100000、好ましくは20000から80000である。

本発明に係るポリイミドの当量分子量は好ましくは400から2500、より好ましくは500から1200である。

このために、mとn(jとk)の数は、当量分子量が400から2500、好ましくは500から1200となるように選ばれる。当量分子量は上記において定義した。

一般的に、複素環ポリマー、特にポリイミドはその2工程の合成のおかげで膜を得ることができることが知られている。

これらの「複素環」ポリマーは、例えば優れた機械的性質と良好な酸化耐性を必要とする航空宇宙分野において使用される。これらの応用分野はこの特許出願の分野からは非常に離れている。

この発明の特定のスルホン酸コポリイミドは、驚いたことに、特に燃料電池用の膜、特にカチオン交換膜の製造に必要とされる既に上述した性質を全て有しており、その性能は考慮下の応用に好適である。

特に、本発明に係る特定のコポリマーは適当な厚みのフィルム又は膜に容易に成形することができる。

本発明に係るポリマーは、0.4 meq/gを越える非常に高いイオン交換能、たとえば0.8から2.5 meq/gのイオン交換能を持ち、これは最大で0.9から1.2 meq/gを一般に達成する従来のポリマーのイオン交換能より

大きい。

また、本発明に係るポリマーを含んでなる膜は、例えば酸分解に対して、高温、つまり大抵の安定な膜に対して例えば100℃に達しうる温度まで、かつ例えば5000時間まで延びる長い期間の間、高い熱安定性を有している。

これらの条件は、膜が使用される電池において通常生じうる使用条件である。

同様に、本発明に係る膜は還元と酸化に対して優れた耐性を有している。

従って、本発明は、特に燃料電池用の、カチオン、特にプロトンの交換用の膜の製造に推奨されるポリマーは本特許出願のポリイミド型のポリマーの構造とは基本的に異なる構造を持っている上述の先行技術とは全くかけ離れている。

この特許出願は、カチオン交換膜に使用する観点から特定のポリイミドを調製することにおいて、先行技術の方法とは極端にかつ驚くべき程にかけ離れる。

実際、一般的に、ポリイミドをこの分野で使用することは開示も提案もされていない一方、本発明に係る特定のポリイミドは、以下に証明するように先行技術のポリマーと比較して優れた機械的、物理化学的及び電気的性質を有する。

カチオン交換膜の製造に対して表明され、今のところまだ満たされていない要件を、本発明に係るポリイミドが完全に満たすことは誰も想到しえない。

最後に、以下に記載するように、本発明に係るポリイミドは、工業的規模で立証された方法によって、入手でき低コストである原材料を用いて簡単に製造される。このため、得られた膜とこれらの膜を含む燃料電池もまたそのコストを大きく低減できる。

以下に、添付図面を参照しながら本発明をより詳細に説明する。

— 図1は燃料電池とその電極—膜—電極アセンブリーを模式的に示している。

その膜は特に本発明に係るポリマーを含んでなる膜である。

— 図2は、y軸にmVで電圧を表し、x軸にA/cm²で電流密度を表したグラフを示し、非結合「E-T E K」電極(0.35mg白金/cm²及び0.8mgNafion(登録商標)/cm²)とそれぞれNafion(登録商標)117膜(破線で示した曲線)と本発明のフタルポリイミド膜(実線の曲線)について得られた分極曲線がプロットされている。電池の動作温度は50℃であり

、 H_2 と O_2 の圧力は4バールであった。

— 図3は図2のものと類似したグラフであるが、分極曲線は一方ではNafion（登録商標）117膜（破線で示した曲線）により、他方では本発明のナフタレンポリイミド（実線の曲線）について得られたもので、電池の動作温度は70℃であった。

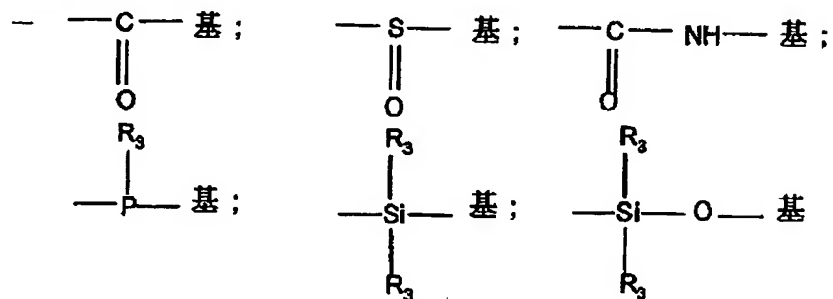
上記において引用した式(In) (Im) 及び(I) において、 C_1 と C_2 は同一でも異なってもよく、それぞれ、1から10の炭素原子を持つアルキル及びアル

コキシ基及びハロゲン原子から選ばれる一又は二の置換基によって置換されていてもよい一のベンゼン環；あるいは単結合又は2価の基によって相互に結合した、1から10の炭素原子を持つアルキル及びアルコキシ基及びハロゲン原子から選ばれる一又は複数の置換基によって置換されていてもよい数個のベンゼン環、例えば2つから4つの環を表す。

上記2価の基は例えば：

— F、Cl、Br及びIから選ばれる一又は複数のハロゲン及び／又は一又は複数のヒドロキシル基によって、好ましくは同じ炭素上で置換されていてもよい、1から10の炭素原子を持つ直鎖又は分枝アルキル基（例えばアルキリデン又はアルキレン基）から誘導される2価の基で、より好ましくは該2価の基はペルフルオロ化アルキル基、例えばペルフルオロ化アルキレン基から誘導された2価の基、

— O、Sから選ばれるヘテロ原子、



（式中、 R_3 は1から10の炭素原子のアルキル基から選ばれるもので、例えばメチル、エチル、イソプロピル等である）、

から選ばれる。

C₁とC₂は、また、1から10の炭素原子を持つアルキル及びアルコキシ基及びハロゲン原子から選ばれる一又は複数の置換基によって置換されていてもよい、縮合炭素多環基をそれぞれ表すことができ、例えばナフタレン、フェナントレン、コロネン、ペリレン等々から選ばれる2から5のベンゼン環を含む。

C₁とC₂は、また、例えばチオフエン、ピラジン、ピリジン、フラン、キノリン、キノキサリン、イソベンゾフランのような芳香性を持つ複素環基又は縮合複

素環基を示し、該複素環基は、1から10の炭素原子を持つアルキル基（例えばメチル、エチル、イソプロピル等々）及びアルコキシ基及びハロゲン原子（F、Cl、Br、I）から選ばれる一又は複数の置換基によって置換されていてもよい。

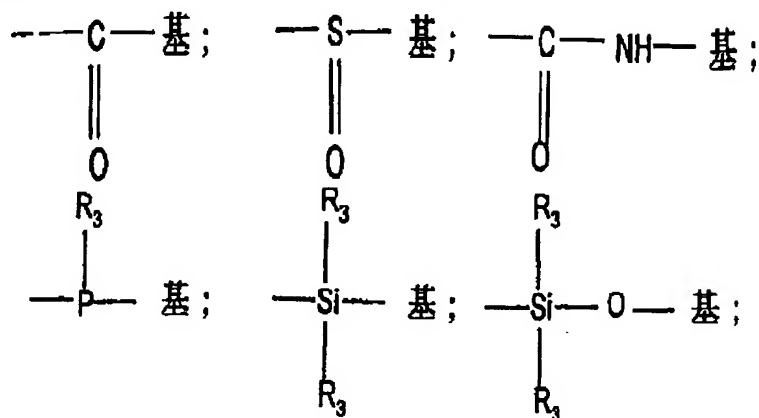
本発明において使用することができるポリイミドのなかで、C₁がベンゼン環でC₂が酸素架橋によって相互に結合した2つのベンゼン環の集合であるもの；又はC₁がベンゼン環群、好ましくは一又は複数のペルフルオロアルキレン基によって相互に結合した2つのベンゼン環からなり、C₂がベンゼン環群、好ましくは一又は複数のペルフルオロアルキル又はペルフルオロアルキレン基によって相互に結合した2つのベンゼン環からなるもの；又はC₁がベンゼン環でC₂がナフタレン環のもの；又はC₁とC₂が共にナフタレン環のものを挙げることができる。

A_{r1}とA_{r2}は、同一でも異なってもよく、それぞれ、例えば、1から10の炭素原子を持つアルキル及びアルコキシ基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、ブチル、メトキシ等々及びハロゲン原子から選ばれる一又は複数の置換基によって置換されていてもよい、メタ又はパラ結合の2価ベンゼン環；1から10の炭素原子を持つアルキル及びアルコキシ基及びハロゲン原子から選ばれる一又は複数の置換基によって置換されていてもよい、数個のベンゼン環、例えば単結合又は2価基によって相互に結合した2から5の環のものを表すことができる。

上記2価の基は、例えば、

— 好ましくは同じ炭素原子に対して、F、Cl、Br及びIから選ばれる一又は複数のハロゲン及び／又は一又は複数のヒドロキシ基によって置換されていて
もよい、1から10の炭素原子を持つ直鎖又は分枝鎖のアルキル基（例えばアル
キリデン又はアルキレン基）から誘導される2価の基、

— O、Sから選ばれるヘテロ原子、



（R₃は1から10の炭素原子のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロ
ピル等々から選ばれる）、

から選ばれる。

A_{r1}とA_{r2}は、また、1から10の炭素原子を持つアルキル及びアルコキシ
基、及びハロゲン原子から選ばれる一又は複数の置換基によって置換されてい
てもよい縮合炭素多環基をそれぞれ表すことができ、例えばナフタレン、フェナン
トレン、コロネン、ペリレン等々から選ばれる例えば2から5のベンゼン環を含
む。

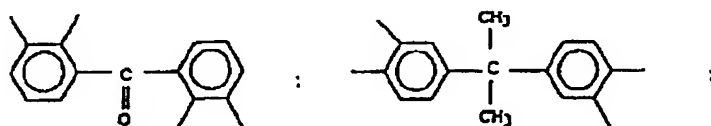
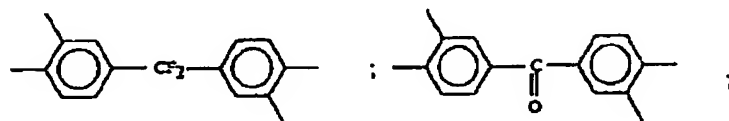
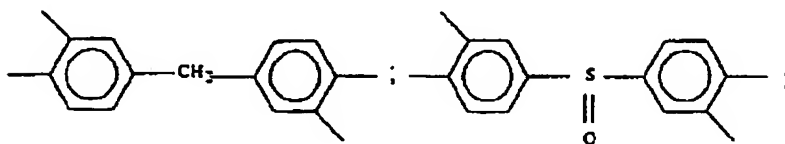
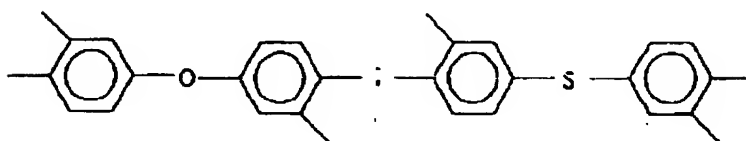
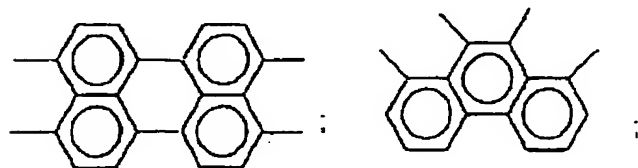
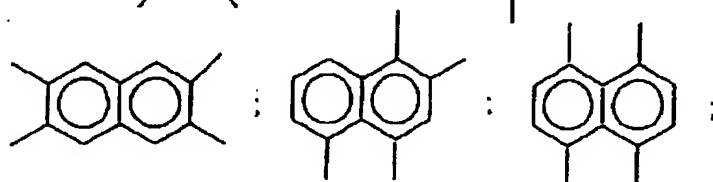
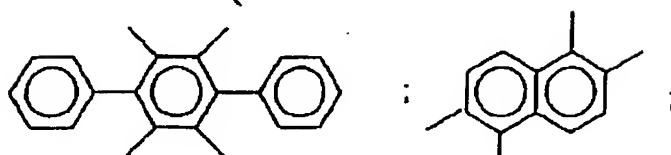
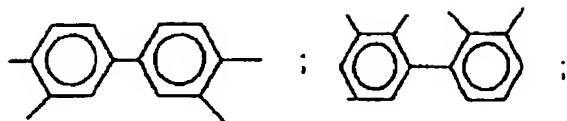
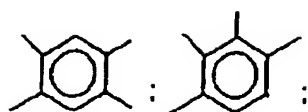
A_{r1}とA_{r2}は、また、チオフェン、ピラジン、ピリジン、フラン、キノリン
、キノキサリン、イソベンゾフランのような芳香性を持つ複素環基又は縮合複素
環基を表すことができ、該複素環基は、1から10の炭素原子を持つアルキル基
（例えば、メチル、エチル、イソプロピル等々）及びアルコキシ基及びハロゲン
原子（F、Cl、Br、I）から選ばれる一又は複数の置換基によって置換され
ていてもよい。

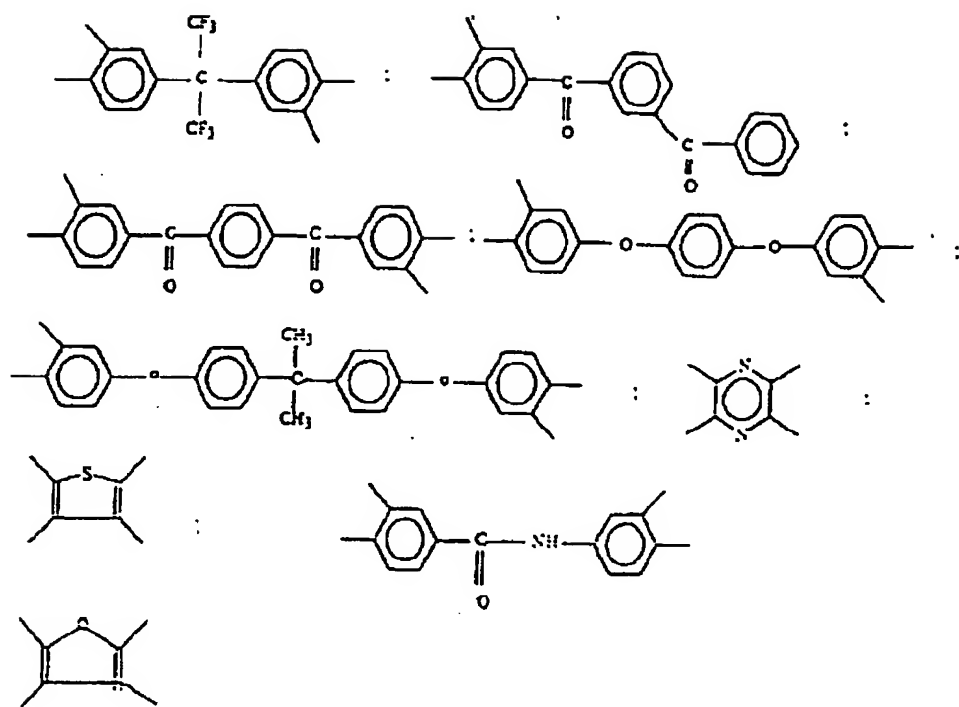
本発明によれば、A_{r2}の環、例えばベンゼン環もしくはポリフェニル環又は
他のものの少なくとも一つは一又は複数のスルホン酸基によって更に置換される
。

好適なポリイミドは、 A_{r1} がジフェニルメタン基で、 A_{r2} がビフェニルジスルホン酸基のもの； A_{r1} がベンゼン環で、 A_{r2} がビフェニルジスルホン酸基のもの；又は A_{r1} がジフェニルエーテル基で、 A_{r2} がビフェニルジスルホン酸基のものである。

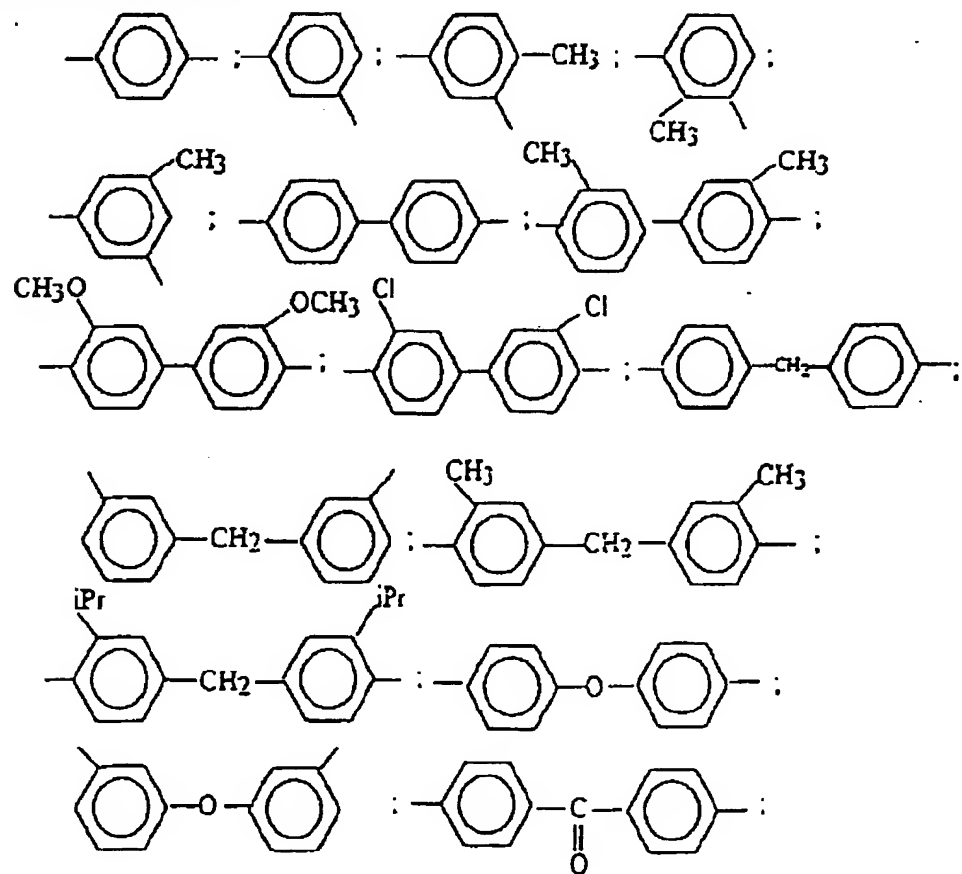
C_3 は、例えば、1から10の炭素原子のアルキル基及びアルコキシ基及びハロゲン原子から選ばれる一又は複数の置換基によって置換されていてもよいベンゼン環又はナフタレン環である。

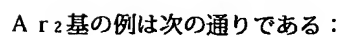
C_1 基と C_2 基の例は次の通りである：

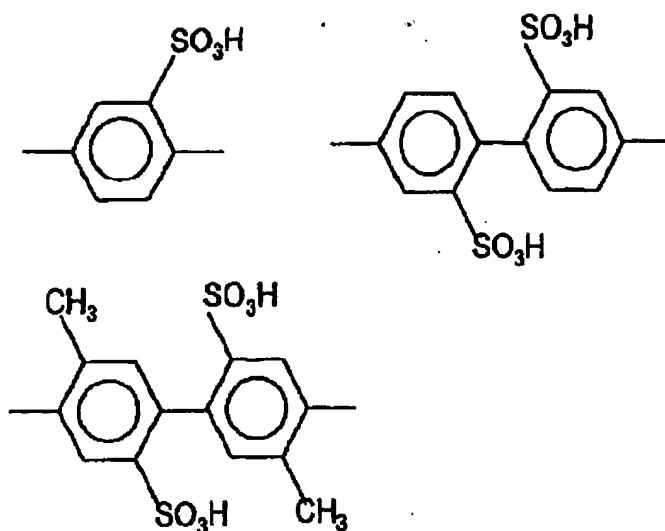




Ar1基の例は次の通りである：

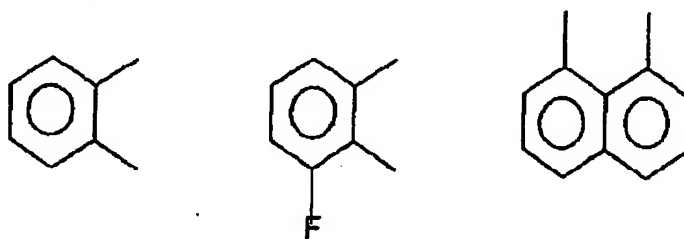






A_{r2}基のなかでも、その環（群）及び／又は複素環（群）に一又は複数のS
O₃H基を更に担持する上述のA_{r1}基の何れかを挙げることができる。

C₃基の例は次の通りである：



本発明の主題であるポリイミドは一般的なポリイミドの製造に対して当業者によ
って知られている任意の方法によって得ることができる。

ポリイミドの既知の調製法の例は次の通りである：

- － 二無水物とジアミンの反応
- － 二酸のジエステルとジアミンの反応

本発明に係るポリイミドが上述の方法から導かれる方法により、又はポリイミ
ドの合成に用いることができる他の方法により調製することができることは明ら
かである。

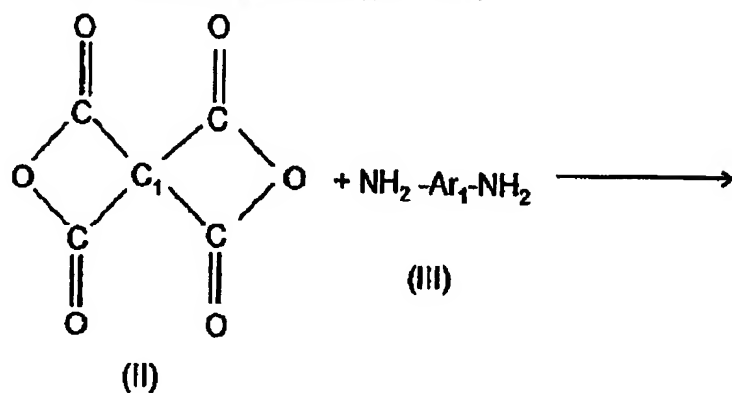
既知で文献に記載されている方法の必要な変更と最適化は当業者であれば容易
になすことができる。

好適には、本発明に係るポリイミドを製造するには、２段階合成でのジアミン
への二無水物の縮合法が使用される。

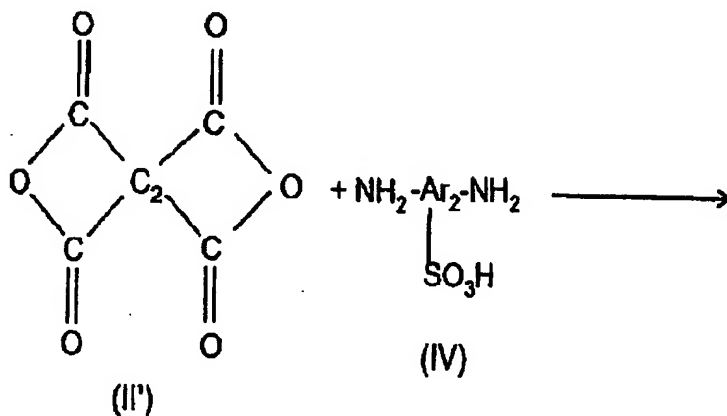
このような方法は工業的規模で現在使用されており、本発明に係るポリイミドを製造するためには僅かな適合理化が必要なだけである。

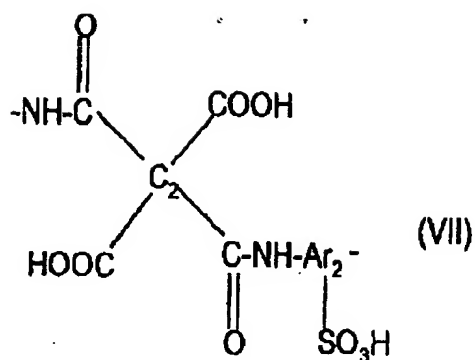
縮合ポリイミドの合成は一般に次の反応式に対応し、2段階で行なわれる：

- 第一の段階では、本発明のポリイミドの第一の繰返し構造について示された下記の図に従って「プレポリマー」と称される式 (VI) のポリアミド-酸中間体を得るために、ジアミンとの二無水物の縮合反応が行なわれる。



- あるいは本発明に係るポリイミドの繰返し構造の第二の型に対する以下の図に従う：



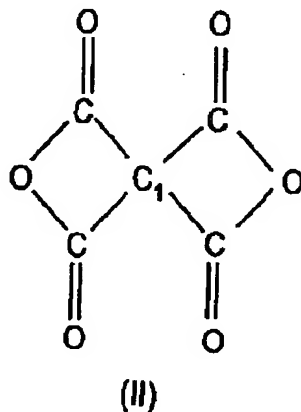


二無水物 (II) 及び (II') 又は二第1級ジアミン (III) 及び (IV) である出発生成物は直ぐに入手できる生成物であり、大抵の場合、低コストである。

このために、また本特許出願の特に興味深い特徴の一つによれば、調製されるポリマー及びこれらのポリマーから得られる膜は比較的低コストである：10のオーダーの係数だけ低く、これは、燃料電池に特に現在用いられている従来の膜よりも明らかに低コストである。

また、燃料電池のコスト価格の付随した削減が考えられ、過剰なコストのために今まで提供されることはなかった自動車用エネルギーを提供するような分野でのそれらの利用を切り開く。

一般式 (I I)

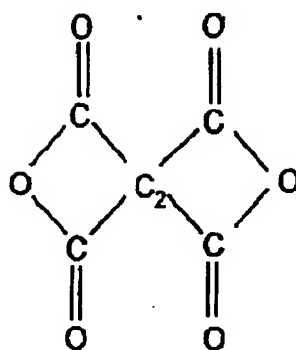


の二無水物では、C₁は上記において与えた意味を持つ。

例としては、次の芳香性テトラカルボン酸：1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、1, 1'-ビフェニル-2, 3', 5', 6'-テトラカルボン酸、1, 1'-ビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、1, 1'-ビフェニル-2, 2', 3, 3'-テトラカルボン酸、1, 1', 1''-テルフェニル-2, 3', 5', 6'-

テトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、1, 8, 9, 10-フェナントレンテトラカルボン酸、4, 4'-オキシビス-(1, 2-ベンゼンジカルボン)酸、4, 4'-チオビス-(1, 2-ベンゼンジカルボン)酸、4, 4'-スルホニルビス-(1, 2-ベンゼンジカルボン)酸、4, 4'-メチレンビス-(1, 2-ベンゼンジカルボン)酸、4, 4'-ジフルオロメチレンビス-(1, 2-ベンゼンジカルボン)酸、3, 3'-カルボニルビス-(1, 2-ベンゼンジカルボン)酸、4, 4'-カルボニルビス-(1, 2-ベンゼンジカルボン)酸、4, 4'-メチル-1-エチリデン-1, 1-ビス(1, 2-ベンゼンジカルボン)酸、4, 4'-トリフルオロメチル-1-トリフルオロ-2, 2, 2-エチリデン-1, 1-ビス(1, 2-ベンゼンジカルボン)酸、4, 4'-フェニレン-1, 3-ビス(1, 2-カルボニルベンゼンジカルボン)酸、4, 4'-フェニレン-1, 3-ビス(1, 2-カルボニルベンゼンジカルボン)酸、4, 4'-フェニレン-1, 4-ビス(1, 2-カルボニルベンゼンジカルボン)酸、4, 4'-フェニレン-1, 3-ビス(1, 2-オキシベンゼンジカルボン)酸、4, 4'-フェニレン-1, 4-ビス(1, 2-オキシベンゼンジカルボン)酸、4, 4'-メチル-1-エチリデン-1, 1-ビス(フェニレン-1, 4-オキシ)-ビス(1, 2-ベンゼンジカルボン)酸、2, 3, 5, 6-ピラジンテトラカルボン酸、2, 3, 4, 5-チオフェンテトラカルボン酸および3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシベンズアニリドの二無水物を挙げることができる。

一般式 (II')



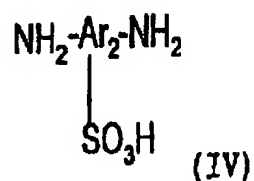
(II')

の二無水物では、上記において示したものと同一意味を持つ C_2 は式 (II) の二無水物に対して上述したものと同一化合物から選ぶことができる。

A_{r1} が上述したものと同一意味を持ち、本発明のポリイミドの調製に用いることができる式 (III) $H_2N-A_{r1}-NH_2$ の二第1級ジアミンのなかでは、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 4-ジアミノベンゼン、6-メチル-1, 3-ジアミノベンゼン、2-メチル-1, 3-ジアミノベンゼン、5-メチル-1, 3-ジアミノベンゼン、4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル、3, 3'-4, 4'-ジアミノジメチル-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシ-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジクロロ-1, 1'-ビフェニル、メチレンビス(4, 4'-ベンゼンアミン)、メチレンビス(3, 3'-ベンゼンアミン)、メチレンビス(3-メチル-4, 4'-ベンゼンアミン)、メチレンビス(3-イソプロピル-4, 4'-ベンゼンアミン)、オキシビス(4, 4'-ベンゼンアミン)、オキシビス(3, 3'-ベンゼンアミン)、カルボニルビス(4, 4'-ベンゼンアミン)、カルボニルビス(3, 3'-ベンゼンアミン)、チオビス(4, 4'-ベンゼンアミン)、チオビス(3, 3'-ベンゼンアミン)、スルホニルビス(4, 4'-ベンゼンアミン)、スルホニルビス(3, 3'-ベンゼンアミン)、ヒドロキシメチレンビス(4, 4'-ベンゼンアミン)、ヒドロキシメチレンビス(3, 3'-ベンゼンアミン)、ジフルオロメチレンビス(4, 4'-ベンゼンアミン)、1-メチルエチリデンビス(4, 4'-ベンゼンアミン)、1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチリデンビス(4, 4'-ベンゼンアミン)、1, 3-ジオキシフェニレンビス(3, 3'-ベンゼンアミン)、1, 3-ジ

オキシフェニレンビス(4, 4'-ベンゼンアミン)、1, 4-ジオキシフェニレンビス(3, 3'-ベンゼンアミン)、1, 4-ジオキシフェニレンビス(4, 4'-ベンゼンアミン)、3, 3'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、3', 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、ビス(3-アミノフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)ジメチルシラン及び9-フルオロ-9-イリデンビスフェニルアミドを挙げることができる。

式 (IV)

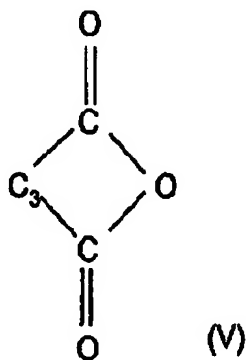


のスルホン化二第1級ジアミンでは、Ar₂は既に上述した意味を持ち、本発明のポリイミドの調製において用いることができる。例えば、1, 4-ジアミノベンゼン-3-スルホン酸、4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジスルホン酸を挙げることができる。

ジアミンとの二無水物の縮合は、本発明においては、連鎖制限剤と共にあるいは連鎖制限剤なしで起こり得る。

しかし、容易に酸化され得るアミン基の鎖が末端に存在することは避けるので、好ましくは無水型の連鎖制限剤を用いるのが好適である。

本発明に係るポリイミドの製造に好適な無水物型の連鎖制限剤のなかでは、次の式 (V)

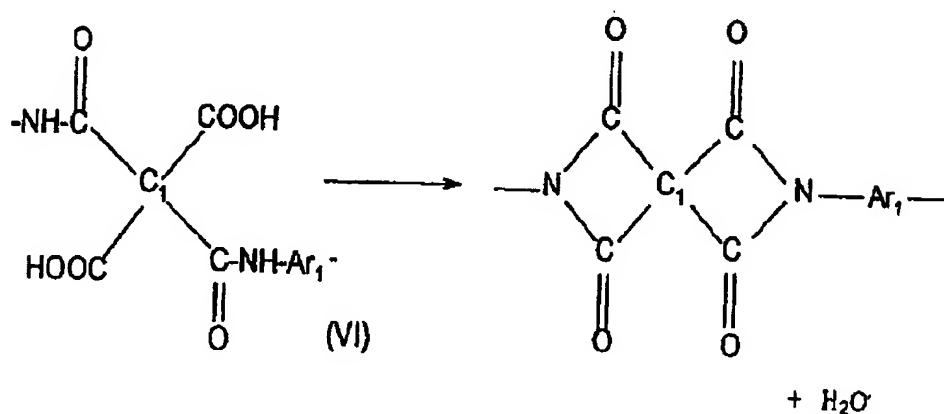


(式中、C₃は既に上述したものと同一意味を持つ) の官能性無水物を挙げるこ

とができる。

式(V)の無水物の例は無水フタル酸、3-フルオロフタル酸無水物及びナフトレン-1,8-ジカルボン酸無水物である。

第2段階では、ポリイミド自身の合成が、第一の型の繰返し構造について例示的に示した次の式；



に従って行われる。

本発明に係るポリイミドの調製方法の第1段階では、出発反応物を適切な溶媒中に溶解することができる。

溶媒は、二無水物のジアミンとの重縮合に適した、当業者に知られている任意の溶媒とできる。

好適な実施態様では、溶媒は、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンから、単独あるいは、例えばキシレンのような芳香性溶媒またはグリコールエーテル型の溶媒との混合物として、選ばれた非プロトン性極性溶媒である。

溶媒は、またフェノール型の溶媒であり得る。つまり、例えばフェノール、一又は複数のハロゲン(Cl、I、Br、F)により置換されたフェノール類、クレゾール類(オルト、メタ、パラクレゾール)、ハロゲン(Cl、I、Br、F)により置換されたクレゾール類及びこれらの混合物から選択される。

好適な溶媒はm-クレゾールとパラクロロフェノール又はメタクロロフェノールとフェノールの混合物、例えば80%のパラ又はメタクロロフェノールに対して20%のフェノールの割合のものによって構成される。

反応物とは既に上述した化合物 (II)、(III)、(II')、(IV) 及び場合によっては (V) を指すものと理解される。例えば、存在する初期反応物として、二無水物 (II) 及び／又は二無水物 (II') のスルホン化ジアミン (IV) との混合物を反応させ、ついでその後第2のジアミン (III) を加えることによって開始することができる。

反応物の添加順序に関するあらゆる組み合わせは当業者であれば容易に決定することができる。

第1工程の縮合反応は、一般に常温、例えば20-25℃で溶媒中でなされ、ポリアミド-酸中間体又はプレポリマーが形成される。

得られたポリアミド-酸中間体は、例えば鑄造によって、例えばフィルムを製造するために使用できる；溶媒はついで50から150℃の温度で蒸発せしめられて、最終のポリアミド酸が得られ、250℃以下の温度（つまり脱スルホン温度以下）での熱処理が無水酢酸による化学的脱水の何れかによる第2の工程に従って本発明に係るポリイミドが得られる。

他の好適なものは、最初の場合には全ての反応物を含む出発溶液を、例えば120から200℃の温度まで、例えば6から72時間の間加熱することからなる。

出発溶液は、上記において既に説明したように、第2の場合においては最終のポリイミドの製造に必要な反応物の一部のみを含むことができる。例えば、出発混合物は、化合物 (II) 及び／又は (II') 及び (IV) のみ含んでもよい。この場合、混合物は例えば6から72時間の間、例えば120から200℃の温度にされ、ついで混合物は、例えば20から50℃の温度まで冷却され、残りの反応物、例えば化合物 (III) と (II) が加えられる。

混合物の温度は、例えば6から72時間の間120℃と200℃の間にする。

双方の場合、加熱によりアミドのイミドへの環化が起こり、最終生成物である本発明のポリイミドが得られる。

重合は例えば雰囲気温度まで溶液を冷却することによって停止させられる。次に、溶液は、例えばメタノール又はエタノールを含有する容器中に、強く攪拌し

ながら、好ましくはゆっくりと注がれる。

沈殿する一般的には繊維状の固形物を、例えば濾過により分離し、ついで、好ましくは、例えば十分な量のメタノールで一回又は複数回洗浄する。

ついで、得られたポリマーを、好ましくは50から120℃の温度で、十分な時間をかけて例えば強制換気オープン中で乾燥させる。

本発明の更なる主題は、上述のスルホン化ポリイミドを含んでなるフィルム又は膜である。

フィルム又は膜は伝統的な方法、例えば鋳造によって製造することができる。すなわち、本発明に係るポリマーをクレゾールやフェノールのような適当な溶媒

中に溶解させ、ガラス板のような平坦な表面上に注ぎ、ついで乾燥させて、5から200 μm の厚みのフィルムを形成する。

該フィルムは、例えば次の系：

- アノードには水素、メタノールのようなアルコール
- カソードには酸素又は空気

で作動しうる燃料電池の特にアノード及びカソード室を分離する膜を調製するために用いることができる。

本発明の他の主題は本発明に係るスルホン化ポリイミドを含んでなる一又は複数の膜を含む燃料電池装置にある。

膜は、その優れた機械的性質のために、そのような装置への取付けに関連する応力（締結等々）を損傷なく受けることができる。

燃料電池は既に図1に示した概略図に相当し得る。すなわち、本発明に係る膜は、白金（あるいは任意の他の貴金属）で処理され、単位容積当り一電極を持つ目的で、好ましくは例えばNafion（登録商標）又はポリイミド自体のような化合物が含浸せしめられた炭素繊維から例えば形成された2つの電極間に配置される。

このアセンブリーは、一方ではアノード側（7）での水素（4）又は他の化合物の分散を、他方ではカソード側（8）での酸素（5）の分散を確実にする、樹脂含浸シールグラファイト製の2枚の板間に例えば配置することができる。

電池は、また、温度を調節する手段（図示せず）、例えばモノセル中のロッドの加熱により温度調節される銅板又はモジュール式の熱交換器、及び外部の回路（10）に接続されている電池の動作を調節する手段を具備することができ；該手段は、流量調節器、温度調節器、圧力調節器及び電流を調節する電子負荷によって構成される。

電池の温度は一般に50と80℃の間に維持され、この条件下で、例えば0.6Vの電圧で0.25A/cm²の電流を発生し、これが3000時間にも達する非常に長い間持続し、これは、例えばNafion（登録商標）からなる従来の膜（0.25A/cm²；0.7V；5000時間）と比較して膜の熱安定性等々の優れた性質及びその優れた電気的性質を裏付ける。

非限定的な例として記載する次の実施例を参照して本発明を以下に説明する。

実施例1

固定攪拌装置、窒素のような不活性ガスの入口及び温度プローブを備えた500cm³のガラス製反応器において重縮合反応を行なった。サーモスタットにより制御されたオイルバスを用いて反応媒体の温度を調節した。

反応器に250gのm-クレゾールと10g（0.029モル）の4,4'-ジアミノ-（1,1'-ビフェニル）-2,2'-ジスルホン酸を投入した。ついで、30g（0.096モル）の5,5'-オキシビス-（1,3-イソベンゾフランジオン）を加えた。

この混合物を4時間の間180℃の温度にした。この期間の間、媒体の粘度は累進的に増大する。

次に、攪拌を継続しながら加熱を停止し、反応混合物を約50℃の温度まで冷却させた。

次に、13.4g（0.067モル）の4,4'-メチレンビスベンゼンアミンを一度に加えて混合物の温度を再び約2時間の間180℃にした。その期間の間粘度は急速に増加した。

溶液を雰囲気温度まで冷却し、ついで2リットルのメタノールを含む容器に強く攪拌しながらゆっくり注いで、重合を停止させた。

沈殿した繊維状の固体を濾過によって単離し、2リットルのメタノールで2回洗浄した。

このようにして得られたポリマーをついで強制換気オープンにおいて約6時間の間120℃で乾燥させた。

そのイオン交換能は1.15 meq/gであった。

実施例2

実施例1の方法を用い、220gのm-クレゾール、33.5g(0.108モル)の5,5'-オキシビス(1,3-イソベンゾフランジオン)、7.5g(0.021モル)の4,4'-ジアミノ-(1,1'-ビフェニル)-2,

2'-ジスルホン酸及び17.25gの4,4'-メチレンビスベンゼンアミンを反応させることによってスルホン化ポリイミドを調製した。

得られたポリマーは0.8 meq/gのイオン交換能を持っていた。

実施例3

実施例1の方法を用い、溶媒として300gのm-クレゾール、45g(0.145モル)の5,5'-オキシビス(1,3-イソベンゾフランジオン)、16.2g(0.043モル)の4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメチル-(1,1'-ビフェニル)-2,2'-ジスルホン酸及び20.25g(0.102モル)の4,4'-メチレンビスベンゼンアミンを反応させることによってスルホン化ポリイミドを調製した。

このようにして得られたポリマーは1.14 meq/gのイオン交換能を持っていた。

実施例4

実施例1に記載した反応装置を、スルホン化ポリイミドの調製のために使用した。

反応器には210gのフェノールと140gのパラクロロフェノールからなる溶媒混合物を投入した。

次に、一度に、5g(0.015モル)の4,4'-ジアミノ-(1,1'-ビフェニル)-2,2'-ジスルホン酸、12.97g(0.048モル)の1

、4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸の二無水物及び6.7 g (0.034モル) の4, 4'-オキシベンゼンアミンを添加した。

反応混合物を5時間の間150℃に加熱した。

60℃に冷却後、溶液を、2リットルのメタノール中に強く攪拌しながら注いだ。

形成された繊維状の固体を濾過によって単離し、500 cm³のメタノールで2回洗浄した。

このようにして得られたポリマーを6時間の間120℃で真空乾燥させた。

そのイオン交換能は1.28 meq/gであった。

実施例5

実施例4の方法を用い、180 gのフェノールと140 gのパラクロロフェノールからなる溶媒の混合物中で、8.32 g (0.0242モル) の4, 4'-ジアミノ-(1, 1'-ビフェニル)-2, 2'-ジスルホン酸、12.975 g (0.048モル) の1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸の二無水物及び8.08 g (0.024モル) の4, 4'-(2, 2, 2-トリフルオロ-(1-トリフルオロメチル)-エチリデン)-ベンゼンアミンを反応させることによってスルホン化ポリイミドを調製した。

得られたポリマーは1.73 meq/gのイオン交換能を持っていた。

実施例6

この実施例は、本発明に係るスルホン化ポリイミドのフィルムが、カソードが水素と酸素で作動し得る燃料電池のアノード室とカソード室を仕切る膜を調製するためにどのように用いられるかを例証する。

1.15 meq/gのイオン交換能と80 μmの厚みを持つ本発明に係るスルホン化ポリイミド膜(実施例1のポリマーにより調製されたもの)を白金化炭素繊維(1 cm²当り0.35 mgの白金)からなり、Nafion(登録商標)(0.8 mg/cm²)を含浸させた二つの電極の間に配置する。

ついで、このアセンブリーを、一方ではアノード側での水素の分散とカソード側での酸素の分散を確保し、他方では電気伝導性を付与する2枚のグラファイト

板の間に挿入する。

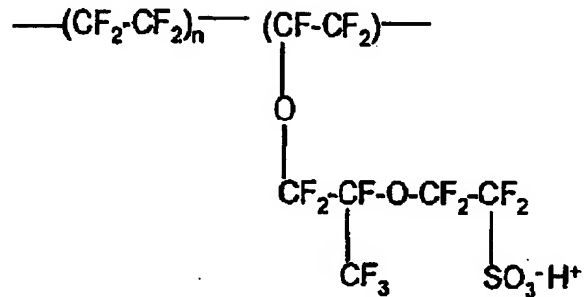
この装置は「V i t o n」エラストマー製の平坦なガスケット（図示せず）を用いてシールした。例えば加熱には、二枚の銅板を用いる。

電子負荷により電圧又は電流に関して電池の作動を調節することが可能である。実験は50℃の温度で4バールに等しい酸素及び水素圧で行なわれた。

本発明に係るフタル酸型スルホン化ポリイミドの膜では300と400mVの間の電圧で500mA/cm²の電流が得られた。

実施例7（比較例）

次の構造



を持つポリマーであるN a f i o n（登録商標）117からなる膜を参照として用い、該膜を本発明に係るフタル酸型スルホン化ポリイミドの膜について実施例6に記載したものと同一条件下で試験した。

図2は、一方では本発明に係る膜（実線）、他方ではN a f i o n（登録商標）117の参照膜（破線）について得られた分極曲線を示している。これらは、本発明に係る膜が等価な性能を示し、実はより優れた性能を示すことを証明している。

実施例8

1. 15meq/gのイオン交換能を持つフタル酸型のスルホン化ポリイミド（実施例1のポリマー）の膜を、実施例6の電池内に配置した。

該電池を50℃に保った温度で作動させ、150mA/cm²の安定した電流を400時間を越える間400mVの電圧で測定した。

実施例9

1. 15meq/gのイオン交換能を持つフタル酸型のスルホン化ポリイミド

(実施例1のポリマー)の膜を実施例6の電池内に配置した。

該電池を70℃に保った温度で作動させ、200mA/cm²の電流に対して600mVの電圧を測定した。この電圧は1時間につき1.2mV漸進的に減少する。

実施例10

1.28meq/gのイオン交換能を持つ厚み170μmのナフタレン型のスルホン化ポリイミド(実施例4のポリマー)の膜を実施例6の電池内に配置した。

該電池を70℃に保った温度で作動させ、1A/cm²の電流を0.4Vの電圧で測定した。

実施例11(比較例)

Nafion(登録商標)117で形成した膜を、本発明に係るネフタレン型のスルホン化ポリイミドの膜の実施例10と同じ電池に配し、同じ操作条件下で試験した。

一方では本発明に係る膜(実線)、他方ではNafion(登録商標)117の参照膜(破線)について得られた分極曲線を示す図3は、本発明に係る膜が等価な性能を示し、実はより優れた性能を示すことを証明している。

実施例12

厚みが150μmであるフルオロ化ナフタレン型のスルホン化ポリイミド(実施例5のポリマー)の膜を実施例6の電池に配置した。電池を70℃に維持した温度で作動させ、650mVの電圧を250mA/cm²の電流に対して測定した。この電圧は2500時間以上にわたって安定していた。

この実施例は、また本発明に係るポリマーの優れた耐久性を証明している。すなわち、該ポリマーは数千時間の作動時間を達成することができ、これは例えばおよそ3000時間の耐久性が要求されている電気自動車への応用が可能であることを示している。

【図1】

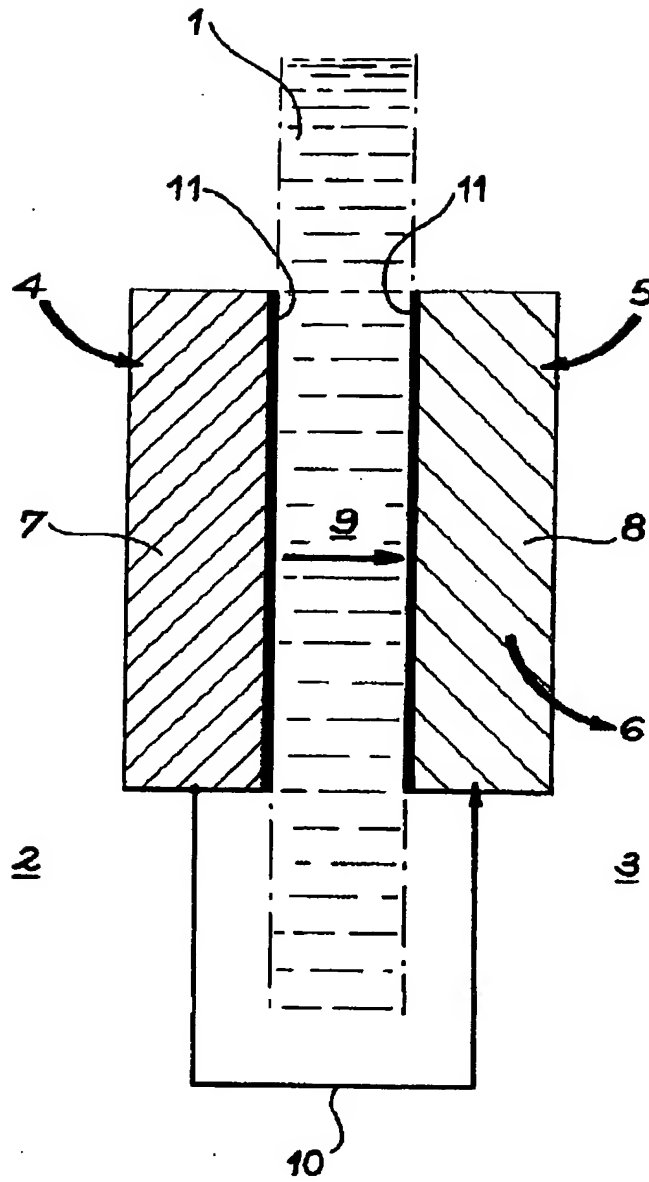


FIG. 1

【図2】

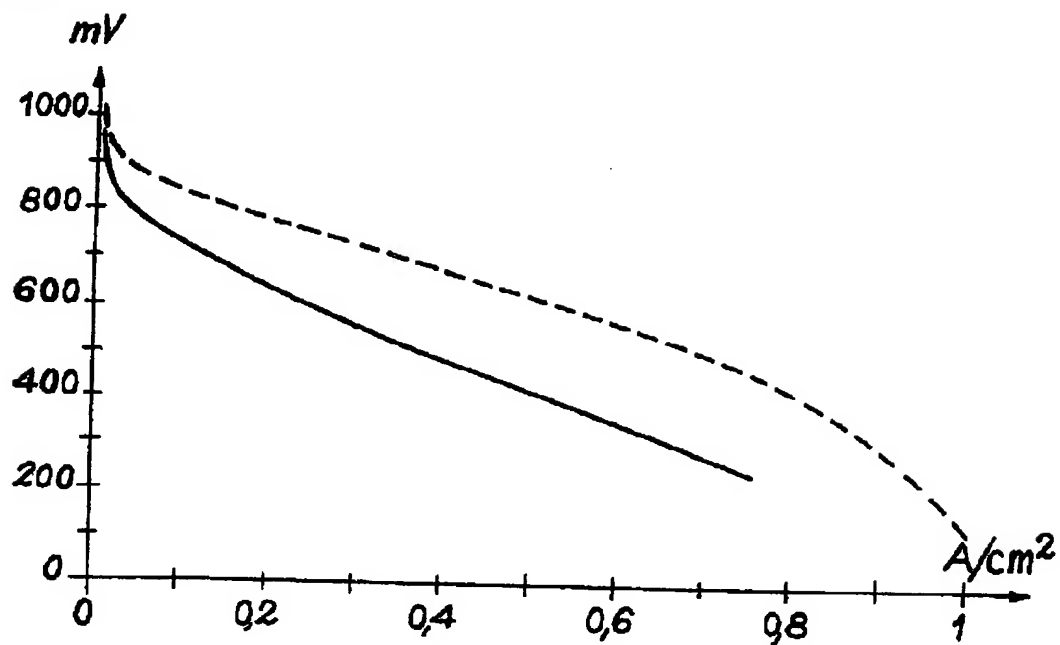


FIG. 2

【図3】

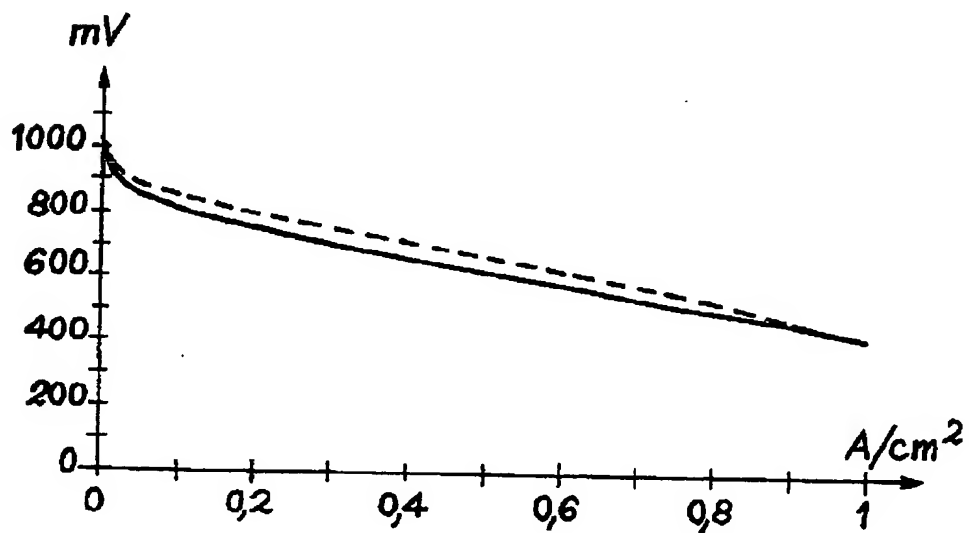


FIG. 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G73/10 H01M8/10 H01M8/02 C08J5/22		Int. Application No PCT/FR 97/068804
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G H01M C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 574 144 A (YATES, III ET AL.) 4 March 1986 see claims 1-17	1-15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 5, no. 75 (C-055), 19 May 1981 & JP 56 024007 A (NITTO ELECTRIC IND CO LTD) see abstract	1-16
A	US 5 198 119 A (BERGER ET AL.) 30 March 1993 see claims 1-17	1-16
A	EP 0 410 793 A (HOECHST CELANESE CORPORATION) 30 January 1991 see claims 1-12	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 August 1997		Date of making of the international search report 15.09.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 2918 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 000 al, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Glanddier, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/FR 97/00804

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4574144 A	04-03-86	EP 0205577 A	30-12-86
		JP 62501425 T	11-06-87
		WO 8603758 A	03-07-86
US 5198119 A	30-03-93	CA 2049266 A	18-02-92
		EP 0473541 A	04-03-92
		JP 6023238 A	01-02-94
		US 5426172 A	20-06-95
		US 5322922 A	21-06-94
EP 410793 A	30-01-91	US 5074891 A	24-12-91
		CA 2021571 A	28-01-91
		JP 3065214 A	20-03-91

フロントページの続き

- (72)発明者 ピネリ, ミッシェル
フランス国 F-38330 モンボノ, シュ
マン ドゥ ラ クロワーヴェルト
- (72)発明者 アルドゥベール, ビエール
フランス国 F-38340 ヴォレップ, リ
ュ ドゥ リール, 60
- (72)発明者 メルシエ, レジ
フランス国 F-69540 イリニー, アヴ
ニュー ジョアンヌーガザーニュ, 17
- (72)発明者 シリオン, ベルナール
フランス国 F-69005 リヨン, リュ
ジョリオークュリー, 93

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.